

# 浸渍溶剂对 Pt/炭-氧化铝催化氢化 2-氧-4-苯基丁酸乙酯的影响

张学勤, 李 强, 肖美添, 叶 静

(华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 螯合辅助溶剂挥发共组合法制备的炭-氧化铝复合材料为载体, 分别使用水、乙醇或二者混合物为氯铂酸的分散介质, 浸渍制备炭-氧化铝复合材料负载 Pt 催化剂. 通过 XRD,  $N_2$  物理吸附以及 TEM 表征可知, 乙醇作为浸渍溶剂时, 最有利于 Pt 的分散, 而混合溶剂浸渍制备的催化剂 Pt 颗粒最大. 2-氧-4-苯基丁酸乙酯不对称加氢反应结果表明, 氯铂酸水溶液浸渍得到的催化剂 Pt 纳米粒子的粒径有利于获得高的光学选择性, 催化剂经辛可尼丁修饰后, 以乙酸为反应溶剂, 可获得最高 84.8% 的光学选择性. 此外, 该催化剂重复利用性能优异, 可以重复利用 22 次, 活性没有下降.

**关键词:** 不对称加氢; 炭-氧化铝; Pt 负载型催化剂; 分散介质; 重复利用

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

近年来, 不对称催化合成广泛应用于手性药物、食品添加剂和香料等精细化学品的合成中. 多相不对称催化具有经济性、催化剂容易分离和可重复利用等优势, 从而成为研究的焦点. 在诸多的多相不对称催化体系中, 金鸡纳生物碱修饰的铂负载型催化剂在  $\alpha$ -酮酸酯不对称加氢反应中的应用成为一个重要的里程碑<sup>[1]</sup>.

铂负载型催化剂的载体从传统的  $Al_2O_3$ <sup>[2-7]</sup>、活性炭<sup>[8]</sup>和  $SiO_2$ <sup>[9]</sup> 渐渐扩展到碳纳米管<sup>[10]</sup>、多孔树脂材料<sup>[11]</sup>和离子液体等<sup>[12]</sup>. 在众多的铂负载型催化剂中, 辛可尼丁修饰的  $Pt/Al_2O_3$  催化剂在  $\alpha$ -酮酸酯不对称加氢反应中催化性能无疑是最优秀的, 但该催化剂在酸性条件下会发生表面胶溶现象, 使得活性金属被覆盖, 导致其重复利用性能受到很大限制<sup>[13-15]</sup>. 而多孔树脂材料负载的 Pt 催化剂在丙酮酸乙酯不对称加氢反应中虽然取得较差的光学选择性(62% ee), 但却具有优异的重复利用性能, 能够重复高达 25 次<sup>[11]</sup>.

复合载体通过合理地设计有望结合单一载体的优势, 因此渐渐受到人们的关注. 李晓红课题组<sup>[16-17]</sup>通过固相研磨法制备了  $Al_2O_3@SBA-15$  和  $Al_2O_3@FDU-14$  复合载体, 其中  $Pt/Al_2O_3@SBA-15$  在丙酮酸乙酯的不对称加氢中取得最高 93.4% 的光学选择性, 而因 FDU-14 表面具有较多的  $\pi$  电子, 与辛可尼丁喹啉环产生排斥, 同时  $Al_2O_3$  与 FDU-14 作用力不强,  $Al_2O_3$  不能很好地遮盖

FDU-14 表面的  $\pi$  电子, 不利于辛可尼丁在 Pt 粒子表面的吸附, 进而导致  $Pt/Al_2O_3@FDU-14$  仅取得 80% 的光学选择性. 有趣的是, Böttcher 以铝酸钠为铝源, 将其负载在无孔的热解硅石上, 焙烧得到铝化硅石, 其负载的 Pt 催化剂在丙酮酸乙酯不对称加氢中取得最高 94.1% 的光学选择性<sup>[18]</sup>.

最近, 我们<sup>[19]</sup>通过螯合辅助溶剂挥发共组合法制备了炭-氧化铝复合材料, 其负载的 Pt 催化剂在 2-氧-4-苯基丁酸乙酯(EOPB)不对称加氢中取得优异的催化性能. 我们将进一步研究该种催化剂, 考察了催化剂制备过程中 3 种不同的分散介质, 即水、乙醇和两者的混合物作为氯铂酸的分散介质, 对所制备的催化剂 Pt 金属晶粒大小、结构参数及其在 EOPB 不对称加氢反应中催化性能的影响. 同时进一步研究了催化剂在 EOPB 不对称加氢反应中的重复利用性能.

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

EOPB(96%, 上海卓锐化工公司); 辛可尼丁(CD)(99%, Alfa Aesar); 氯铂酸(AR)(上海国药集团); 普朗克尼 F127(AR, Sigma); 苯酚, 乙酰丙酮, 硝酸铝均为分析纯, 购于西陇化工有限公司; 甲醛, 乙醇, 冰醋酸均为分析纯, 购于上海国药集团有限公司.

### 1.2 催化剂的制备

氧化铝质量分数为 15% 的介孔炭复合载体(简

写为 15AM) 的制备<sup>[19]</sup>: 0.5 g 普朗克尼 F127 溶解于 10 mL 无水乙醇, 待溶液澄清, 缓慢加入 3 mL 酚醛树脂的乙醇溶液(20%)。搅拌 10 min 之后, 加入 4 mL 浓度为 0.25 mol/L 的 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 乙醇溶液, 并紧接着加入对应量的乙酰丙酮(乙酰丙酮与 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的摩尔比为 3:1)。继续搅拌 40 min, 将混合溶液转移到培养皿中, 室温下进行溶剂挥发 8 h。将得到的粘性膜置于 100 °C 烘箱热固化 24 h, 结束之后, 将此复合膜于 600 °C 氮气氛下焙烧 3 h (升温速率为 1 °C/min), 炭化去模板, 研磨, 即得到所需的介孔炭-氧化铝复合载体。

Pt/15AM 催化剂的制备: 称取一定量的 15AM 于圆底烧瓶中, 加入一定量的氯铂酸溶液(催化剂中铂的理论含量为 5%), 搅拌浸渍 5 h, 结束之后将过量的溶剂旋蒸除去, 在 100 °C 烘箱干燥过夜, 得到催化剂前体。根据氯铂酸分散介质的不同将所得催化剂分别标记为 Pt/15AM-W(水溶液), Pt/15AM-W+E(水和乙醇混合溶液, 体积比 1:1), Pt/15AM-E(乙醇溶液)。反应和表征前, 各催化

前体均在 600 °C 氢气氛下直接还原 2 h。

**1.3 催化剂的表征**

XRD 测试在 X' Pert Pro 型 X-ray 粉末衍射仪上进行, Cu 靶 K $\alpha$  射线, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA。小角衍射扫描范围  $2\theta=0.4^{\circ} \sim 5^{\circ}$ , 广角衍射扫描范围  $2\theta=20^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 。N<sub>2</sub> 物理吸附在 Micromeritics ASAP-2020M+C 型吸附仪上测定。测定前, 样品在 200 °C 脱气预处理 3 h, 吸附温度为 -196 °C。其中比表面积由吸附支等温线数据, 根据 BET 方程计算; 孔径分布则根据吸附等温线由 BJH 方程求得。TEM 测试在 Hitachi-7650 型透射电子显微镜上进行, 加速电压为 100 kV。测试前, 样品用乙醇分散, 滴于碳网上并干燥。

**1.4 不对称加氢反应**

Pt/15AM 催化剂对 EOPB 的不对称加氢反应在 100 mL 不锈钢高压反应釜中进行, 反应方程式如图 1 所示。将 100 mg 催化剂, 10 mg 辛可尼丁, 1 mL EOPB, 25 mL 溶剂分别加入到反应釜中, 闭釜后用氢气置换釜中空气 4~5 次, 之后加氢反应

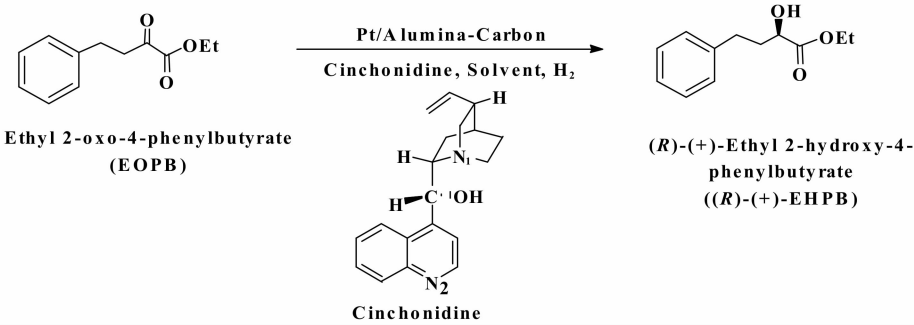


图 1 辛可尼丁修饰的 Pt/炭-氧化铝上 EOPB 不对称加氢反应

Fig. 1 Enantioselective hydrogenation of EOPB on Cinchonidine-modified Pt/Alumina-Carbon

在 5 MPa 氢压、700 rpm 和室温条件下进行。

催化剂重复利用性能实验: 将每次反应结束之后的反应液离心, 分离出催化剂, 并用新鲜的溶剂洗涤 3 次, 加入反应釜, 再次加入修饰剂、反应物和溶剂进行反应。

不对称加氢反应的转化率和产物的光学选择性在 Agilent-6890 气相色谱仪上检测, 手性色谱柱 (CP-Chirasil-DEX CB, 25 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 柱温 145 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂结构性质的表征

图 2 是 Pt/15AM-W、Pt/15AM-W + E 和 Pt/

15AM-E 催化剂的 XRD 表征图谱。由广角 XRD 图可以看出 3 种催化剂都在  $2\theta=39.8^{\circ}$ 、 $46.3^{\circ}$ 、 $67.4^{\circ}$  和  $81.3^{\circ}$  处出现衍射峰, 分别对应面心立方金属 Pt 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面的衍射 (JCPDS 卡片 NO. 04-0802)。谱图中未出现氧化铝的衍射峰, 说明还原过程并没有改变氧化铝在炭结构中的高度分散。同时, 由各催化剂的衍射峰形及 Scherrer 公式可以初步推测出, Pt/15AM-E 峰形最宽, 峰强最小, 从而其 Pt 粒子颗粒最小; Pt/15AM-W+E 峰形尖锐, 说明该催化剂 Pt 粒子颗粒较大, 有所聚集。

由于 3 种催化剂的制备过程除了浸渍溶剂以外, 载体、还原方法等其他制备条件都相同, 故催

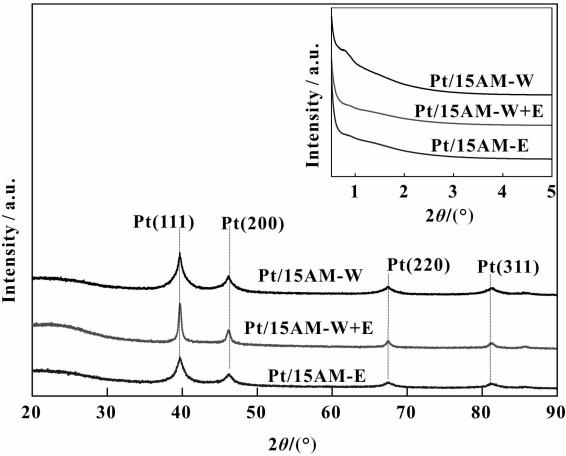


图 2 Pt/15AM-W、Pt/15AM-W+E 和 Pt/15AM-E 催化剂的广角 XRD 图 (嵌入部分为对应催化剂的小角 XRD 图)

Fig.2 Wide-angle XRD patterns of Pt/15AM-W, Pt/15AM-W+E and Pt/15AM-E catalysts (insets are corresponding low-angle XRD patterns)

化剂结构性质的不同只能是浸渍溶剂的不同所导致的. 而不同浸渍溶剂制备的催化剂 Pt 金属分散度的差异,可能是由炭-氧化铝复合材料的疏水性与浸渍溶剂的性质共同决定的:乙醇作为浸渍溶剂时,可以很好地浸湿载体表面,使得氯铂酸能够均匀的分散,还原之后得到的 Pt 粒子分散度最高;而水作为浸渍溶剂时,由于载体具有一定的疏水性,导致氯铂酸的分散比乙醇为浸渍溶剂时差;至于乙醇和水的混合浸渍溶剂,可能由于氯铂酸在两者中的溶解度的差异以及载体的疏水性质,导致混合溶液在载体表面的不均匀性,进而影响最终 Pt 粒子的分散度. 图 2 嵌入部分为各催化剂的小角衍射图,发现 3 种催化剂在小角度均未出峰,而相应的载体在  $0.6^{\circ} \sim 1.0^{\circ}$  会出现衍射峰<sup>[19]</sup>,说明 3 种溶剂浸渍得到的催化剂,600℃还原之后,有序介孔结构均遭到破坏.

图 3 是 Pt/15AM-W、Pt/15AM-W + E 和 Pt/15AM-E 催化剂的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布图. 由图可以看出,3 种催化剂等温线均呈现出 IV 型,并带有 H2 型滞后环,表明存在均匀的介孔结构. 由催化剂的孔径分布可以看出,3 种催化剂主要孔径基本处在 4.5 ~ 6.0 nm 之间,同时存在大量微孔,可能是由于高温还原过程中载体进一步炭化导致的. 各催化剂的孔结构参数见表 1. 可以看出, Pt/15AM-E 的比表面积和孔容均最小,而 Pt/15AM-W+E 催化剂最大. 不难解释,乙醇作为分散介质时,氯铂酸溶液更容易浸润载体孔道,进而能够进入孔道深处,还原之后位于孔道中的金属 Pt 粒子,可能会导致一部分介孔孔道堵塞,使得介孔的相对比例下降(图 3,孔径分布),进而导致孔容下降;而氯铂酸的混合溶液因其不均匀性导致金属 Pt 粒子多数聚集在载体表面,无法进入孔道,相应的其孔容就会较大.

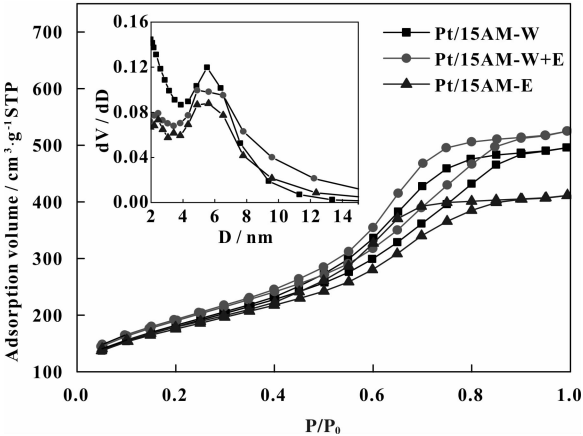


图 3 Pt/15AM-W、Pt/15AM-W+E 和 Pt/15AM-E 催化剂的吸附等温线 (嵌入部分为对应催化剂的孔径分布)

Fig.3 N<sub>2</sub> sorption isotherms of Pt/15AM-W, Pt/15AM-W+E and Pt/15AM-E (insets are corresponding pore size distributions)

表 1 Pt/15AM-W、Pt/15AM-W+E 和 Pt/15AM-E 催化剂的结构参数

Table 1 Relative structure parameters of Pt/15AM-W, Pt/15AM-W+E and Pt/15AM-E catalysts

| Entry | Catalyst    | $S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $V_t(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | $D_p/\text{nm}$ | $D_{\text{Pt}}/\text{nm}^a$ |
|-------|-------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| 1     | Pt/15AM-W   | 704                                              | 0.70                                   | 5.6             | 6.1                         |
| 2     | Pt/15AM-W+E | 744                                              | 0.72                                   | 4.8             | 8.2                         |
| 3     | Pt/15AM-E   | 683                                              | 0.59                                   | 5.6             | 3.5                         |

a. Average Pt sizes were estimated by TEM

图 4 为 Pt/15AM-W、Pt/15AM-W + E 和 Pt/15AM-E 催化剂的 TEM 图. 由图可以看出, 3 种催化剂均不能看到明显的二维六方孔道结构的特征, 条纹状结构<sup>[19]</sup>, 说明具有有序介孔孔道的载体, 在经过负载、还原之后, 其有序的孔道结构在一定

程度上遭到破坏. 由 Pt 粒径分布图(图 4 嵌入部分)可以看出, Pt/15AM-W、Pt/15AM-W+E 和 Pt/15AM-E 3 种催化剂的平均粒径分别为 6.1、8.2 和 3.5 nm, 彼此之间相差较大. 这与 XRD 结果分析一致.

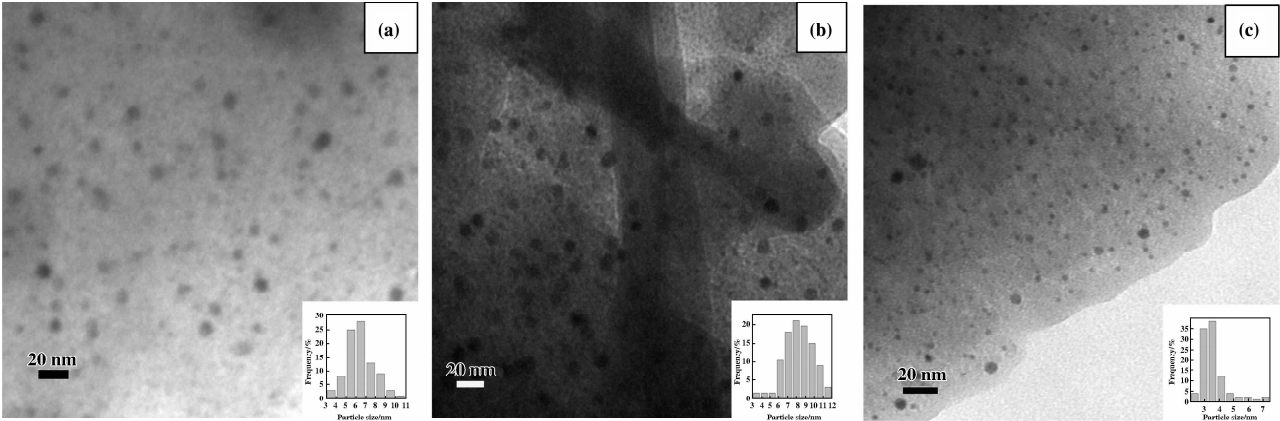


图 4 不同催化剂的 TEM 图(嵌入部分为对应的粒径分布)  
Fig.4 TEM images of different catalysts(insets are corresponding Pt particle size distributions)  
(a)Pt/15AM-W; (b) Pt/15AM-W+E; (c) Pt/15AM-E

2.2 催化剂上 EOPB 不对称加氢反应

不同氯铂酸溶液浸渍的 Pt/15AM 催化剂在 EOPB 不对称加氢中的结果如表 2 所示. 可以看出, 在乙酸溶剂中, 反应进行 60 min 后, Pt/15AM-W、Pt/15AM-W+E 和 Pt/15AM-E 3 种催化剂均取得 97% 以上的转化率, 并且 Pt/15AM-W 催化剂取得了最高 84.8% 的光学选择性(表 2, Entry 4). 3 种催化剂中 Pt/15AM-W+E(表 2, Entry 5)取得了最低的光学选择性, 这可能是由于该催化剂的 Pt 粒

子尺寸较大, 导致有一部分 Pt 聚集, 从而提供的金属活性位较少; 而较少的活性位会在某种程度上导致部分辛可尼丁无法吸附在金属表面或辛可尼丁和原料 EOPB 产生竞争吸附, 进而不利于反应的光学选择性. 相比于 Pt/15AM-E 催化剂(表 2, Entry 6), Pt/15AM-W 取得的光学选择性要高得多, 可能是由于其具有相对较大的 Pt 粒子. 因为较大的 Pt 粒子可以提供更大的空间, 使得更多的辛可尼丁通过其喹啉环的大  $\pi$  键平行不可逆的吸附在金属表

表 2 Pt/15AM-W、Pt/15AM-W+E 和 Pt/15AM-E 催化剂在 EOPB 不对称加氢中的结果

| Table 2 Reaction results of asymmetric hydrogenation of EOPB on Pt/15AM-W, Pt/15AM-W+E and Pt/15AM-E catalysts |             |        |               |             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|--------|---------------|-------------|
| Entry                                                                                                          | Catalyst    | t /min | Conversion /% | Ee value /% |
| 1                                                                                                              | Pt/15AM-W   | 4      | 78.2          | 84.9        |
| 2                                                                                                              | Pt/15AM-W   | 10     | 91.0          | 84.7        |
| 3                                                                                                              | Pt/15AM-W   | 30     | 95.6          | 84.8        |
| 4                                                                                                              | Pt/15AM-W   | 60     | 97.0          | 84.8        |
| 5                                                                                                              | Pt/15AM-W+E | 60     | 98.6          | 79.0        |
| 6                                                                                                              | Pt/15AM-E   | 60     | 97.7          | 80.6        |

Reaction conditions: Pt catalyst (100 mg); EOPB (1 mL); CD (10 mg); acetic acid (25 mL); H<sub>2</sub>(5 MPa); 700 rpm; RT

面,而这种平行吸附方式更有利于提高反应的光学选择性<sup>[20]</sup>.我们还考察了 Pt/15AM-W 催化 EOPB 不对称加氢的动力学过程(表 2, Entry 1-4),可以看出,反应进行 4 min 时,取得 78.2% 的转化率,10 min 时即可达到 91.0%,催化剂的反应速率较快;当反应从 10 min 持续到 60 min,转化率仅增加了 6%.整个反应过程中,产物的光学选择性基本保持不变.

为了进一步研究炭-氧化铝负载的 Pt 催化剂,我们以 Pt/15AM-W 为代表,探索了反应溶剂对该催化剂上 EOPB 不对称加氢反应转化率和产物光学

选择性的影响,结果如表 3 所示.可以看出,相比于乙醇、甲苯、二氯甲烷等有机溶剂,乙酸作为溶剂时,取得最高的光学选择性(表 3, Entry 1-4).这主要是因为乙酸可以促进辛可尼丁奎宁环上 N<sub>1</sub> 的质子化,质子化的辛可尼丁可以与反应底物形成很强的作用,从而有利于产物光学选择性的提高<sup>[21]</sup>.同时,在乙酸的条件下,载体中的氧化铝可以和乙酸形成一种亲电的铝化合物,有利于辛可尼丁的吸附,并且在手性环境的构造中起到很重要的作用<sup>[22]</sup>.甲苯作为溶剂时(表 3, Entry 3),虽然不如乙酸,但却比乙醇和二氯甲烷作为溶剂取得的光学

表 3 溶剂对 Pt/15AM-W 催化剂上 EOPB 不对称加氢反应结果的影响  
Table 3 Effects of solvents on the asymmetric hydrogenation of EOPB with CD-modified Pt/15AM-W

| Entry | Solvent                             | Conversion /% | Ee value /% |
|-------|-------------------------------------|---------------|-------------|
| 1     | 25 mL acetic acid                   | 97.0          | 84.8        |
| 2     | 25 mL ethanol                       | 91.7          | 63.1        |
| 3     | 25 mL toluene                       | 82.5          | 72.9        |
| 4     | 25 mL dichloromethane               | 94.6          | 68.8        |
| 5     | 25 mL water                         | 97.7          | 48.9        |
| 6     | 5 mL acetic acid+20 mL water        | 100.0         | 56.9        |
| 7     | 12.5 mL acetic acid+12.5 mL water   | 100.0         | 65.1        |
| 8     | 8 mL acetic acid+17 mL toluene      | 97.8          | 83.3        |
| 9     | 12.5 mL acetic acid+12.5 mL toluene | 98.3          | 75.4        |

Reaction conditions: Pt/15AM-W (100 mg); EOPB (1 mL); CD (10 mg); solvent (25 mL); H<sub>2</sub>(5 MPa); 700 rpm; 60 min; RT

选择性高得多,这可能是由于甲苯分子中存在一个苯环,能够较强地被吸附在没有被辛可尼丁修饰的 Pt 表面上,减少了发生外消旋反应的金属活性中心,进而提高反应的选择性<sup>[14, 23]</sup>.值得一提的是,水作为溶剂时,虽然光学选择性很低,但却取得了 97.7% 的转化率(表 3, Entry 5),和乙酸作为溶剂时相当.这表明, Pt/15AM 上的 EOPB 的不对称加氢可以在非常温和的环境中高效地进行.这可以从表面反应的传递动力学角度加以解释,由于 EOPB 加氢之后变成 2-羟基-4-苯基丁酸乙酯(EHPB),原先的羰基变成羟基,极性变大,使得其在水中的溶解度增加,这就使得在催化剂表面反应过程产生一

个浓度差,进而促进反应向正方向进行.至于在水中反应,取得较低的光学选择性,可以归因于水具有很高的极性和介电常数,导致辛可尼丁在水中的溶解度很低<sup>[24]</sup>,很难在催化剂表面分散.相比于单一的甲苯溶剂,乙酸和甲苯的混合溶剂取得的光学选择性明显提高,当乙酸和甲苯体积比 1 : 2 时,取得 97.8% 的转化率和 83.3% 的光学选择性(表 3, Entry 8),与纯的乙酸溶剂相当,这可能是乙酸和甲苯的协同作用导致的;当乙酸与甲苯的体积比上升到 1 : 1 时,光学选择性反而下降,仅取得 75.4% 的 ee 值.这表明只有当甲苯与乙酸体积比达到最优配比时,才能充分发挥两者的协同作用,

这在 Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化氢化 EOPB 反应中也有同样的发现<sup>[14]</sup>.

对于多相催化剂而言,除了催化剂的活性和光

学选择性以外,重复利用性能也是非常重要的考察因素. 图 5 给出了 Pt/15AM-W 在 EOPB 不对称加氢反应中的转化率和产物的光学选择性随催化剂重

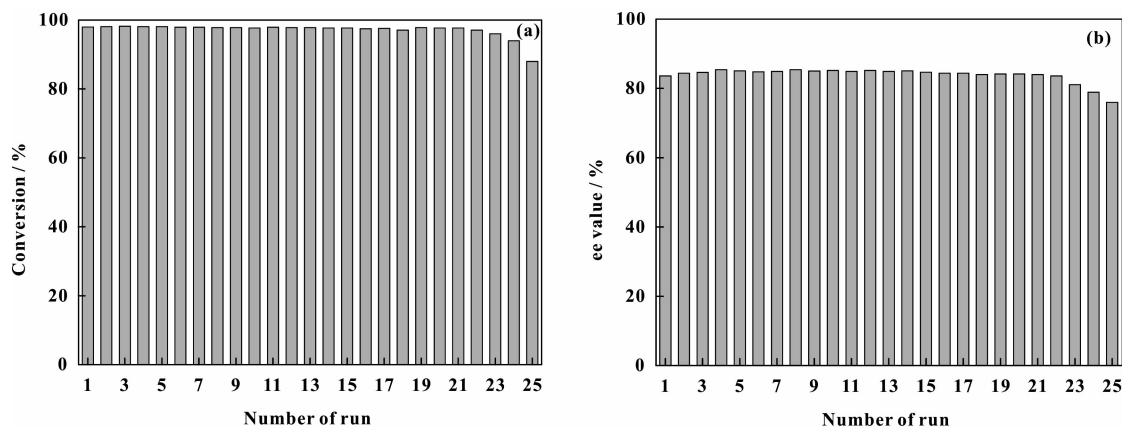


图 5 Pt/15AM-W 在 EOPB 不对称加氢反应中的重复利用性能

Fig. 5 Reusability of Pt/15AM-W catalyst for the enantioselective hydrogenation of EOPB

Reaction conditions: Pt/15AM-W catalyst (100 mg); EOPB (1 mL); CD (10 mg); acetic acid (25 mL);  $\text{H}_2$  (5 MPa); 700 rpm; 60 min; RT

复次数的变化. 可以看出 Pt/15AM-W 可以重复利用 22 次而活性没有任何降低, 并且在每次循环中, 重新加入新鲜的辛可尼丁, 产物的 ee 值也维持在 84.0% 以上. 相比于 Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 传统的 Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂表现出很差的重复利用性能, 最多只能重复利用 5 次, 主要是因为氧化铝在乙酸条件下会发生表面胶溶作用, 导致活性金属被覆盖, 进而导致催化剂失活<sup>[13-15]</sup>. 推测 Pt/15AM-W 优异的重复利用性能可以归因于炭材料在酸性条件下的稳定性<sup>[25]</sup>. 此外, 酚醛树脂焙烧制备的介孔炭材料中存在一定量的苯环结构, 可通过 d- $\pi$  共轭使得 Pt 粒子与载体产生更强的作用力, 从而提高了催化剂在反应中的稳定性<sup>[13]</sup>.

### 3 结论

以水、乙醇或二者的混合物为氯铂酸的分散介质, 浸渍炭-氧化铝复合载体, 制备不同溶剂浸渍的 Pt 负载型催化剂. 表征结果表明, 浸渍溶剂对催化剂中 Pt 金属颗粒影响很大, 其中氯铂酸的乙醇溶液最有利于 Pt 在载体表面的分散, 而氯铂酸的乙醇和水混合溶液浸渍得到的催化剂 Pt 粒径最大. EOPB 不对称加氢反应结果表明, 水为浸渍溶剂制备的催化剂 Pt/15AM-W 表面的 Pt 纳米粒子的粒径

有利于获得高的光学选择性, 乙酸为反应溶剂时取得 84.8% 的光学选择性. 动力学考察的结果显示该催化剂的反应速率较快, 10 min 时即可达到 91.0% 的转化率. 同时该催化剂至少可以重复 22 次而没有催化活性的降低. 炭-氧化铝负载 Pt 催化剂突出的重复利用性能为其在工业上的应用提供了可能.

### 参考文献:

- [1] Mallat T, Orglmeister E, Baiker A. Asymmetric catalysis at chiral metal surfaces [J]. *Chem Rev*, 2007, **107** (11): 4863-4890.
- [2] Orito Y, Imai S, Niwa S. Asymmetric hydrogenation of  $\alpha$ -keto esters using platinum-alumina catalyst modified with cinchona alkaloid [J]. *J Chem Soc Jpn*, 1980, **4**: 670-672.
- [3] Mallat T, Frauchiger S, Kooyman P J, et al. Restructuring during pretreatment of platinum/alumina for enantioselective hydrogenation [J]. *Catal Lett*, 1999, **63** (3): 121-126.
- [4] Blaser H U, Jalett H P, Müller M, et al. Enantioselective hydrogenation of  $\alpha$ -ketoesters using cinchona modified platinum catalysts and related systems: A review [J]. *Catal Today*, 1997, **37** (4): 441-463.
- [5] Margitfalvi J L, Talas E, Tfirst E. Enantioselective hy-

- drogenation of ethyl pyruvate over cinchonidine-Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst. A reaction kinetic approach [J]. *Top Catal*, 2006, **39**(1/2): 77–87.
- [6] Li X H, You X, Ying P L, *et al.* Some insights into the preparation of Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for the enantio-selective hydrogenation of  $\alpha$ -ketoesters [J]. *Top Catal*, 2003, **25**(1/4): 63–70.
- [7] Zhang Xue-qin(张学勤), He Nian-zhi(何年志), Xiao Mei-tian(肖美添), *et al.* Asymmetric hydrogenation of ethyl 2-oxo-4-phenylbutyrate on Pt-Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **4**: 342–348.
- [8] Orito Y, Imai S, Niwa S. Asymmetric hydrogenation of methyl pyruvate using Pt-C catalysts modified with cinchonidine [J]. *J Chem Soc Jpn*, 1979, **8**: 1118–1120.
- [9] Griffiths S P, Johnston P, Wells P B. Enantioselective hydrogenation: chemistry of the modification of platinum by cinchonidine [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2000, **191**(1/2): 193–204.
- [10] Chen Z, Guan Z, Li M, *et al.* Enhancement of the performance of a platinum nanocatalyst confined within carbon nanotubes for asymmetric hydrogenation [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2011, **50**(21): 4913–4917.
- [11] Li X, Shen Y, Xing R, *et al.* Effective and reusable Pt catalysts supported on periodic mesoporous resols for chiral hydrogenation [J]. *Catal Lett*, 2008, **122**(3): 325–329.
- [12] Beier M J, Andanson J-M, Mallat T, *et al.* Ionic liquid-supported Pt nanoparticles as catalysts for enantioselective hydrogenation [J]. *ACS Catal*, 2012, **2**: 337–340.
- [13] Li B, Li X, Wang H, *et al.* Pt nanoparticles entrapped in ordered mesoporous carbon for enantioselective hydrogenation [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2011, **345**(1/2): 81–89.
- [14] Li Xiao-hong(李晓红). Doctoral dissertation of Dalian Institute of Chemical Physics(大连化学物理研究所博士学位论文)[D]. 2004.
- [15] Balázsik K, Bartók M. Heterogeneous asymmetric reactions; Part 40. New data on repeated use of Pt-alumina catalyst during enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, **219**(2): 383–389.
- [16] Wang H, Li X, Wang Y, *et al.* Pt nanoparticles supported on highly dispersed alumina coated inside SBA-15 for enantioselective hydrogenation [J]. *ChemCatChem*, 2010, **2**(10): 1303–1311.
- [17] Wang Hai-hong(王海红), Wang Hong-na(王红娜), Li Xiao-hong(李晓红), *et al.* Asymmetric hydrogenation of ethyl pyruvate on chirally modified Pt catalysts supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ @FDU-14 mesoporous composites [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2011, **32**(11/12): 1677–1684.
- [18] Böttcher S, Hoffmann C, Reschetilowski W. Germany, DE102011003540A1 [P], 2012.
- [19] Li Q, Zhang X, Xiao M, *et al.* Alumina incorporated with mesoporous carbon as a novel support of Pt catalyst for asymmetric hydrogenation [J]. *Catal Commun*, 2013, **42**: 68–72.
- [20] Ferri D, Bürgi T. An in situ attenuated total reflection infrared study of a chiral catalytic solid-liquid interface: cinchonidine adsorption on Pt [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**(48): 12074–12084.
- [21] Minder B, Mallat T, Skrabal P, *et al.* Enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate. Influence of oxidative treatment of cinchonidine-modified platinum catalyst and hemiketal formation in alcoholic solvents [J]. *Catal Lett*, 1994, **29**(1/2): 115–124.
- [22] Bartók M, Balázsik K, Szöllösi G, *et al.* Electrospray ionization-mass spectrometry in the enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate catalyzed by dihydrocinchonidine modified Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  in acetic acid [J]. *J Catal*, 2002, **205**(1): 168–176.
- [23] Li X, Li C. Enantioselective hydrogenation of ethyl 2-oxo-4-phenylbutyrate on cinchonidine-modified Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst using a fixed-bed reactor [J]. *Catal Lett*, 2001, **77**(4): 251–254.
- [24] Ma Z, Zaera F. Role of the solvent in the adsorption-desorption equilibrium of cinchona alkaloids between solution and a platinum surface: correlations among solvent polarity, cinchona solubility, and catalytic performance [J]. *J Phys Chem B*, 2004, **109**(1): 406–414.
- [25] Xing R, Liu N, Liu Y, *et al.* Novel solid acid catalysts: Sulfonic acid group-functionalized mesostructured polymers [J]. *Adv Func Mater*, 2007, **17**(14): 2455–2461.

## Effects of Impregnation Solvents on Asymmetric Hydrogenation of Ethyl 2-Oxo-4-Phenylbutyrate on Pt/Alumina-Carbon Catalysts

ZHANG Xue-qin, LI Qiang, XIAO Mei-tian, YE Jing

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** Alumina-Carbon composites, synthesized by chelate-assistant co-assembly method, were impregnated by solution of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  dissolved in water, ethanol and their mixture to prepare Pt/Alumina-Carbon catalysts. Our current study by using X-ray diffraction (XRD),  $\text{N}_2$  sorption and transmission electron microscopy (TEM) revealed that ethanol solution of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  was favorable for the high Pt dispersion, while the catalyst prepared from the mixed solution of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  obtained the largest Pt particles. The results of asymmetric hydrogenation of ethyl 2-oxo-4-phenylbutyrate showed that the Pt particle size of the catalyst prepared from the aqueous solution of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  was in favor of high enantioselectivity. And this cinchonidine-modified catalyst afforded the highest enantiomeric excess in acetic acid. Moreover, the catalyst showed excellent reusability, which could be reused for 22 times without distinct loss in activity and enantioselectivity.

**Key words:** asymmetric hydrogenation; alumina-carbon composites; Pt supported catalyst; dispersed medium; reusability

### 欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物. 主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果. 辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目. 内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等. 工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生. 欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价25.00元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6. 邮发代号: 54-69. E-mail 信箱: FZCH@licp.cas.cn 网址: www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址: 甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码: 730000; 电话: (0931) 4968226; 传真: (0931) 8277088.